

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20520060153257

UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

多组态方法在价键理论中的应用

Application of Multi-Configurational Methods in

Valence Bond Theory

宋 金 帅

指导教师姓名: 吴 玮 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2012 年 2 月

论文答辩时间: 2012 年 2 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012 年 1 月

多组态方法在价键理论中的应用

宋金帅

指导教师

吴玮教授

厦门大学

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

目 录

| | |
|-------------------------------|----|
| 摘 要..... | IX |
| Abstract | XI |
| 1 第一章 绪论..... | 1 |
| 1.1 价键理论发展简要回顾 | 1 |
| 1.2 价键自洽场方法 | 2 |
| 1.2.1 价键自洽场(VBSCF)方法..... | 2 |
| 1.2.2 呼吸轨道价键(BOVB)方法..... | 3 |
| 1.2.3 价键自洽场的优化方法..... | 4 |
| 1.3 后自洽场价键方法 | 6 |
| 1.3.1 价键组态相互作用(VBCI)方法 | 6 |
| 1.3.2 价键二级微扰(VBPT2)方法 | 7 |
| 1.4 溶剂化价键方法 | 7 |
| 1.4.1 价键连续极化模型(VBPCM)方法 | 8 |
| 1.4.2 价键溶剂化模型(VBSM)方法 | 8 |
| 1.4.3 价键有效碎片势(VBEFP)方法 | 9 |
| 1.4.4 价键分子力学(VB/MM)组合方法 | 9 |
| 1.5 密度泛函价键(DFVB)方法 | 9 |
| 1.6 基于 Lewis 结构价键(LVB)方法..... | 10 |
| 1.7 基于非严格定域轨道的价键方法 | 11 |
| 1.7.1 广义价键(GVB)方法 | 11 |
| 1.7.2 块定域化波函数(BLW)方法..... | 11 |
| 1.7.3 自旋耦合价键(SCVB)方法..... | 12 |
| 1.7.4 CASVB 方法 | 12 |
| 1.8 双正交轨道的价键方法 | 13 |
| 1.9 价键计算程序简述 | 13 |

| | |
|----------------------------------|-----------|
| 1.9.1 XMVB | 13 |
| 1.9.2 TURTLE | 13 |
| 1.9.3 VB2000 | 14 |
| 1.9.4 CRUNCH | 14 |
| 1.10 发展价键新方法的切入点 | 14 |
| 1.11 本文拟解决的工作 | 15 |
| 参考文献 | 16 |
| 2 第二章 多组态方法波函数的构造 | 22 |
| 2.1 活性空间和多电子基函数 | 22 |
| 2.2 价键结构 | 22 |
| 2.2.1 价键结构的构造 | 23 |
| 2.2.2 价键结构的展开 | 24 |
| 2.2.3 价键结构的还原 | 25 |
| 2.3 分子轨道组态函数的构造 | 26 |
| 2.3.1 组态函数和行列式的构造 | 26 |
| 2.3.2 行列式和组态函数的变换 | 28 |
| 2.4 组态的数目 | 28 |
| 2.5 组态函数和价键结构的比较 | 29 |
| 2.6 本章小结 | 30 |
| 参考文献 | 30 |
| 3 第三章 完全活性空间价键自洽场方法 | 31 |
| 3.1 完全活性空间价键自洽场方法 | 31 |
| 3.2 轨道的变换和优化 | 31 |
| 3.2.1 定域的价键轨道和正交的分子轨道的变换 | 31 |
| 3.2.2 价键轨道和分子轨道的轨道梯度变换 | 34 |
| 3.2.3 分子轨道理论中的轨道系数梯度 | 35 |
| 3.3 行列式和结构的变换 | 36 |
| 3.3.1 价键和分子轨道行列式的变换 | 37 |

| | |
|--|-----------|
| 3.3.2 价键行列式变换为结构..... | 39 |
| 3.4 和 CASVB 工作的比较 | 39 |
| 3.5 本章小结 | 41 |
| 参考文献 | 42 |
| 4 第四章 完全活性空间价键自洽场方法的实现及应用 | 44 |
| 4.1 导论..... | 44 |
| 4.2 程序的实现..... | 44 |
| 4.2.1 程序计算的总流程..... | 44 |
| 4.2.2 行列式变换过程的实现..... | 45 |
| 4.2.3 结构变换过程的实现..... | 47 |
| 4.3 存储和计算量 | 47 |
| 4.3.1 行列式变换的存储..... | 47 |
| 4.3.2 轨道和梯度变换的计算量..... | 48 |
| 4.3.3 价键行列式和分子轨道行列式变换的操作 | 48 |
| 4.3.4 价键行列式变换为结构的操作..... | 49 |
| 4.3.5 CASSCF 中计算操作标度..... | 49 |
| 4.4 测试例子 | 51 |
| 4.4.1 计算能力和效率..... | 51 |
| 4.4.2 聚乙烯自由基化合物 $C_{2n-1}H_{2n+1}$ 的波函数和激发能..... | 52 |
| 4.5 本章小结 | 54 |
| 参考文献 | 56 |
| 5 第五章 MO-VB 投影价键波函数方法 | 57 |
| 5.1 导论..... | 57 |
| 5.2 张量和非正交轨道的二次量子化 | 57 |
| 5.2.1 张量 | 57 |
| 5.2.2 非正交轨道的产生湮灭算符..... | 58 |
| 5.3 基于重叠的投影价键方法 | 59 |
| 5.3.1 投影波函数 | 59 |

| | |
|--|-----------|
| 5.3.2 结构系数 | 60 |
| 5.3.3 轨道梯度和 Hessian | 61 |
| 5.3.4 程序实现说明..... | 63 |
| 5.4 基于密度矩阵的投影价键方法 | 63 |
| 5.4.1 基于密度矩阵方法的目标函数..... | 63 |
| 5.4.2 梯度形式 | 64 |
| 5.4.3 结构系数的梯度..... | 65 |
| 5.4.4 轨道系数的梯度..... | 67 |
| 5.5 结果和讨论 | 67 |
| 5.5.1 对分子轨道方法波函数的投影测试 | 68 |
| 5.5.2 S _N 2 反应的过渡态 | 69 |
| 5.5.3 氢提取反应 | 70 |
| 5.5.4 O ₂ 分子的单重态和三重态..... | 72 |
| 5.5.5 配合物 FeC ₂ H ₄ (CO) ₄ 分子..... | 74 |
| 5.6 本章小结 | 76 |
| 参考文献 | 78 |
| | |
| 6 第六章 CASPT2/MM 方法研究酶中化合物 I 的多种低能态 | 82 |
| 6.1 导论 | 82 |
| 6.2 计算方法 | 84 |
| 6.2.1 DFT/MM 计算 | 84 |
| 6.2.2 CASPT2/MM 计算 | 85 |
| 6.3 结果和讨论 | 87 |
| 6.3.1 四价铁 Fe ^{IV} 的三自由基的二重态和四重态..... | 89 |
| 6.3.2 四价铁 Fe ^{IV} 的五自由基四重态 | 90 |
| 6.3.3 五价铁 Fe ^V 的二重态和四重态..... | 91 |
| 6.3.4 五价铁和四价铁的自旋密度分布 | 94 |
| 6.3.5 类似于 O ₂ 的 ¹ Δ _g 和 ¹ Σ _g ⁺ 的态和 a _{1u} 单占据态 | 94 |
| 6.3.6 硫自由基态 | 95 |
| 6.3.7 讨论化合物 I 可能影响反应的态..... | 96 |

| | |
|-----------------------|------------|
| 6.3.8 五自由基态的反应特性..... | 97 |
| 6.3.9 五价铁态的反应性..... | 98 |
| 6.4 本章小结..... | 99 |
| 参考文献 | 100 |
| 附录..... | 106 |
| 发表论文 | 117 |
| 致谢..... | 118 |

CONTENTS

| | |
|--|-----------|
| Chinese Abstract..... | IX |
| English Abstract | XI |
| Chapter 1 Introduction | 1 |
| 1.1 A brief review of valence bond theory | 1 |
| 1.2 VB self-consistent field methods..... | 2 |
| 1.2.1 VBSCF | 2 |
| 1.2.2 BOVB..... | 3 |
| 1.2.3 Optimization in VB methods..... | 4 |
| 1.3 Post-SCF methods | 6 |
| 1.3.1 VBCI..... | 6 |
| 1.3.2 VBPT2..... | 7 |
| 1.4 VB methods in solution..... | 7 |
| 1.4.1 VBPCM | 8 |
| 1.4.2 VBSM | 8 |
| 1.4.3 VBEFP | 9 |
| 1.4.4 VB/MM | 9 |
| 1.5 DFVB | 9 |
| 1.6 LVB..... | 10 |
| 1.7 Modern VB methods..... | 11 |
| 1.7.1 GVB..... | 11 |
| 1.7.2 BLW..... | 11 |
| 1.7.3 SCVB..... | 12 |
| 1.7.4 CASVB..... | 12 |
| 1.8 Biorthogonal orbital VB method | 13 |
| 1.9 Introduction to VB programs | 13 |
| 1.9.1 XMVB | 13 |

| | |
|---|---------------|
| 1.9.2 TURTLE | 13 |
| 1.9.3 VB2000 | 14 |
| 1.9.4 CRUNCH | 14 |
| 1.10 Insights into VB methods | 14 |
| 1.11 Plans of this work..... | 15 |
| References | 16 |
| Chapter 2 Many-electron Wavefunction in MC methods | 22 |
| 2.1 Active space and its representation..... | 22 |
| 2.2 VB structures | 22 |
| 2.2.1 Construction of structures | 23 |
| 2.2.2 Expansion of structures | 24 |
| 2.2.3 Combination of structures | 25 |
| 2.3 Construction of CSFs in MO theory | 26 |
| 2.3.1 Construction of CSFs and determinants | 26 |
| 2.3.2 Transformation of CSFs and determinants | 28 |
| 2.4 Number of configurations | 28 |
| 2.5 Comparison of VB structures and CSFs | 29 |
| 2.6 Summary | 30 |
| References | 30 |
| Chapter 3 Complete active space VBSCF | 31 |
| 3.1 Complete active space VBSCF | 31 |
| 3.2 Transformation of orbitals and gradients..... | 31 |
| 3.2.1 Transformation of orbitals..... | 31 |
| 3.2.2 Transformation of gradients..... | 34 |
| 3.2.3 Orbital gradients in MO theory..... | 35 |
| 3.3 Transformation of determinants and structures..... | 36 |
| 3.3.1 Transformation of determinants | 37 |
| 3.3.2 Transformation of structures | 39 |

| | |
|---|-----------|
| 3.4 Comparison between VBSCF(CAS) and CASVB..... | 39 |
| 3.5 Summary | 41 |
| References | 42 |
| Chapter 4 Implementation and application of VBSCF(CAS) .. | 44 |
| 4.1 Introduction | 44 |
| 4.2 Implementation..... | 44 |
| 4.2.1 Flow chart of program | 44 |
| 4.2.2 Implementation of determinants transformation | 45 |
| 4.2.3 Implementation of structures transformation | 47 |
| 4.3 Shortage and computation cost | 47 |
| 4.3.1 Shortage of determinants..... | 47 |
| 4.3.2 Computational cost for orbitals and gradients transformation .. | 48 |
| 4.3.3 Computational cost for determinants transformation | 48 |
| 4.3.4 Computational cost for structures transformation | 49 |
| 4.3.5 Computational scale for the CASSCF step..... | 49 |
| 4.4 Tests..... | 51 |
| 4.4.1 Test of efficiency and capability | 51 |
| 4.4.2 Wavefunction and excitation energy of $C_{2n-1}H_{2n+1}$ | 52 |
| 4.5 Summary | 54 |
| References | 56 |
| Chapter 5 Mapping VB wavefunction methods | 57 |
| 5.1 Introduction | 57 |
| 5.2 Tensors and second quantization form for non-orthogonal orbitals..... | 57 |
| 5.2.1 Tensors..... | 57 |
| 5.2.2 Second quantization form for non-orthogonal orbitals | 58 |
| 5.3 Overlap based mapping methods | 59 |
| 5.3.1 VB wavefunction mapping..... | 59 |

| | |
|--|---------------|
| 5.3.2 Coefficients of structures..... | 60 |
| 5.3.3 Gradients and Hessian of orbitals | 61 |
| 5.3.4 Implementation..... | 63 |
| 5.4 density matrix based mapping methods | 63 |
| 5.4.1 Target functions | 63 |
| 5.4.2 General Gradients..... | 64 |
| 5.4.3 Coefficients of structures..... | 65 |
| 5.4.4 Gradients of orbitals..... | 67 |
| 5.5 Results and discussion..... | 67 |
| 5.5.1 Test of mapping MO methods | 68 |
| 5.5.2 Transition state of S _N 2 reaction | 69 |
| 5.5.3 Hydrogen abstraction reaction..... | 70 |
| 5.5.4 Singlet and triplet of O ₂ molecule | 72 |
| 5.5.5 Complex FeC ₂ H ₄ (CO) ₄ | 74 |
| 5.6 Summary | 76 |
| References | 78 |
| Chapter 6 CASPT2/MM Study of Compound I in Enzyme | 82 |
| 6.1 Introduction | 82 |
| 6.2 Details of calculation | 84 |
| 6.2.1 DFT/MM | 84 |
| 6.2.2 CASPT2/MM..... | 85 |
| 6.3 Results and discussion..... | 87 |
| 6.3.1 Triradicaloid Fe ^{IV} Doublet and Quartet States | 89 |
| 6.3.2 Pentaradicaloid Fe ^{IV} Quartet State | 90 |
| 6.3.3 Fe ^V states | 91 |
| 6.3.4 Mulliken charges and then spin density | 94 |
| 6.3.5 States of ¹ Δ _g and ¹ Σ ⁺ _g and a _{1u} single occupied | 94 |
| 6.3.6 Sulfur-based Radicaloid States | 95 |
| 6.3.7 States on reactivity of Compound I..... | 96 |

| | |
|---|------------|
| 6.3.8 Pentaradicaloid States on Reactivity..... | 97 |
| 6.3.9 Fe ^V States on Reactivity..... | 98 |
| 6.4 Conclusion | 99 |
| References | 100 |
| Appendix..... | 106 |
| Publications..... | 117 |
| Acknowledgements | 118 |

摘 要

基于多组态的量子化学计算方法是研究体系复杂电子结构的重要方法。价键理论由于物理图像清晰并且与经典的化学概念相吻合,对分子的静态性质如分子的结构,成键特性及动态性质比如键的形成与断裂行为的描述方面具有分子轨道理论所无可比拟的优越性。长期以来,价键理论计算方法因为受到非正交轨道计算的严重制约,以致发展较为缓慢,而分子轨道理论中的多组态方法近年来有突飞猛进的发展,并得到了广泛应用。本文试图通过寻找价键方法和分子轨道理论计算方法的联系,来降低价键方法的计算需求,提高价键方法的计算效率,从而扩大其应用范围。以下是各章工作介绍。

第一章简单回顾了价键方法的发展历史,并对价键方法进行做了简要介绍。

第二章介绍了多组态方法的活性空间及其表示。首先简要介绍了通过 Young 表构造符合 Rumer 规则的价键结构的方法,并且通过这一过程发现了价键行列式和结构的特殊对应关系,用来解决它们之间变换的问题。此外还介绍了分子轨道理论中组态函数和行列式的构造及变换。最后总结了价键结构和组态函数的区别和联系。

第三章发展了完全活性空间的价键自洽场方法。为了解决经典价键方法中定域的非正交轨道计算这一问题,我们在完全活性空间内通过正交化 VBSCF 的价键轨道得到等价的 CASSCF 波函数,并通过梯度变换、行列式变换、构造价键结构等步骤实现 VBSCF 的计算,得到了优化波函数下结构的系数和权重。此方法可以拓展价键方法的应用范围,使得价键方法解决复杂的电子结构问题成为可能。此外本工作可以提供新的发展价键方法的思路,即非正交轨道计算可以通过变换从而变为正交轨道计算,解除了非正交轨道对价键方法的限制。

第四章介绍了完全活性空间的价键自洽场方法的程序实现过程,讨论了计算代价和并对方法和程序进行测试。我们可以根据计算机的内存控制变换计算的流程,并且变换的时间比 CASSCF 计算的时间少得多,所以价键自洽场方法可以通过使用 CASSCF 计算实现,并达到同样的计算标度。我们对完全活性空间的价键自洽场方法进行程序设计,并给出程序的流程图和部分变换过程的伪代码,

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库